

SECONDARY POWER SUPPLY

Patent number: JP2000306609
Publication date: 2000-11-02
Inventor: TSUSHIMA MANABU; MORIMOTO TAKESHI;
KURUMA ISAMU
Applicant: ASahi GLASS CO LTD
Classification:
- International: *H01G9/058; H01M4/02; H01M4/58; H01M10/40;
H01G9/058; H01M4/02; H01M4/58; H01M10/36; (IPC1-
7): H01M10/40; H01G9/058; H01M4/02; H01M4/58*
- european:
Application number: JP19990112768 19990420
Priority number(s): JP19990112768 19990420

Report a data error here

Abstract of JP2000306609

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a secondary power supply presenting a high breakdown voltage, a large capacity, and an excellent high speed charging/discharging cycle characteristic.
SOLUTION: This power supply comprises a positive electrode containing activated carbon, an negative electrode containing a carbon material storing and releasing lithium ion, and organic electrolyte containing lithium salt. The ratio of a positive electrode capacity (C+) to a negative electrode capacity (C-), C+/C-, is maintained from 0.1 to 1.2. The positive electrode preferably contains 0.1 to 20 wt.% of transition element oxide containing lithium. The transition element oxide containing lithium is preferably composite oxide comprising lithium and one or more of elements selected from V, Mn, Fe, Co, Ni, Zn and W.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

F05-199581
M/YAH

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-306609

(P2000-306609A)

(43) 公開日 平成12年11月2日 (2000. 11. 2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z 5 H 0 0 3
H 0 1 G 9/058		4/02	C 5 H 0 1 4
H 0 1 M 4/02		4/58	5 H 0 2 9
4/58		H 0 1 G 9/00	3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-112768

(22) 出願日 平成11年4月20日 (1999. 4. 20)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 對馬 学

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 森本 剛

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 車 勇

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電源

(57) 【要約】

【課題】 高耐電圧、高容量、かつ急速充放電サイクル特性に優れる二次電源の提供。

【解決手段】 活性炭を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料を含む負極と、リチウム塩を含む有機電解液とを有し、正極容量 (C⁺) と負極容量

(C⁻) との比 C⁺/C⁻ が 0. 1 ~ 1. 2 である二次電源。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】活性炭を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料を含む負極と、リチウム塩を含む有機電解液とを有する二次電源において、正極容量 (C^+) と負極容量 (C^-) との比 C^+/C^- が 0.1 ~ 1.2 であることを特徴とする二次電源。

【請求項2】正極にはリチウム含有遷移金属酸化物が 0.1 ~ 20 重量%含まれている請求項1に記載の二次電源。

【請求項3】前記リチウム含有遷移金属酸化物が、V、Mn、Fe、Co、Ni、Zn及びWからなる群から選ばれる1種以上とリチウムとの複合酸化物である請求項2に記載の二次電源。

【請求項4】前記リチウム含有遷移金属酸化物は、 $Li_xCo_yNi_{1-y}O_2$ 又は $Li_zMn_2O_4$ (ただし、 $0 < x < 2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 < z < 2$ 。) である請求項2に記載の二次電源。

【請求項5】前記炭素材料は、[002]面の面間隔が 0.335 ~ 0.410 nm である請求項1、2、3又は4に記載の二次電源。

【請求項6】前記有機電解液の溶媒には、プロピレンカーボネートが 50 重量%以上かつクラウンエーテル類が 0.1 ~ 10 重量%含まれる請求項1、2、3、4又は5に記載の二次電源。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐電圧が高く、容量が大きく、急速充放電サイクル信頼性の高い二次電源に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の電気二重層キャパシタの電極には、正極、負極ともに活性炭を主体とする分極性電極が使用されている。電気二重層キャパシタの耐電圧は、水系電解液を使用すると 1.2 V、有機系電解液を使用すると 2.5 ~ 3.3 V である。電気二重層キャパシタのエネルギーは耐電圧の2乗に比例するので、耐電圧の高い有機電解液の方が水系電解液より高エネルギーである。しかし、有機電解液を使用した電気二重層キャパシタでもそのエネルギー密度は鉛蓄電池等の二次電池の 1/10 以下であり、さらなるエネルギー密度の向上が必要とされている。

【0003】これに対し、特開平1-14882には、活性炭を主体とする電極を正極とし、X線回折による

[002]面の面間隔が 0.338 ~ 0.356 nm である炭素材料にあらかじめリチウムイオンを吸蔵させた電極を負極とする上限電圧 3 V の二次電源が提案されている。また、特開平8-107048にはリチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料にあらかじめ化学的方法又は電気化学的方法でリチウムイオンを吸蔵させた炭素材料を負極に用いる電池が提案されている。また、特開

2

平9-55342には、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料をリチウムと合金を形成しない多孔質集電体に担持させる負極を有する、上限電圧 4 V の二次電源が、提案されている。しかしこれらの二次電源は、負極の炭素材料にあらかじめリチウムイオンを吸蔵させる工程を必要とする問題がある。

【0004】また、電気二重層キャパシタ以外に大電流充放電可能な電源にはリチウムイオン二次電池がある。リチウムイオン二次電池は電気二重層キャパシタに比べて高電圧かつ高容量という性質を有するが、抵抗が高く、急速充放電サイクルによる寿命が電気二重層キャパシタに比べ著しく短い問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、急速充放電が可能で高耐電圧かつ高容量でエネルギー密度が高く、充放電サイクル信頼性の高い二次電源を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、活性炭を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料を含む負極と、リチウム塩を含む有機電解液とを有する二次電源において、正極容量 (C^+) と負極容量 (C^-) の比 C^+/C^- が 0.1 ~ 1.2 であることを特徴とする二次電源を提供する。

【0007】本明細書において、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料 (以下、負極炭素材料という) を含む負極と集電体とを接合して一体化させたものを負極体という。正極体についても同様の定義とする。また、二次電池も電気二重層キャパシタも二次電源の1種であるが、本明細書では、正極に活性炭を含み、負極に上記負極炭素材料を含む特定の構成の二次電源を単に二次電源という。

【0008】本発明における正極容量 (C^+) とは、正極体を電解液に含浸させ、リチウム参照極に対し 4.5 V から静止電位 (3 ~ 3.3 V) まで電流密度 0.25 mA/cm² にて測定される容量を示す。また、負極容量 (C^-) とは、負極体を電解液に含浸させ、リチウム参照極に対し 0.05 V から静止電位 (3 ~ 3.3 V) まで電流密度 0.25 mA/cm² にて測定される容量を示す。

【0009】本発明の二次電源では、正極と負極とをセパレータを介して対向させ充電すると、電解液中のアニオンが正極活性炭に吸着し、電解液中のリチウムイオンが負極炭素材料に吸蔵される。この場合、 C^+/C^- が 1.2 を超えると負極にリチウム金属が析出しやすくなる。一方、 C^+/C^- が 0.1 未満であると負極容量が正極容量に比べて大きすぎ、十分に充電できない。本発明では C^+/C^- は 0.1 ~ 1.2、好ましくは 0.5 ~ 0.8 であり、0.1 ~ 1.2 の範囲であれば充電時に負極電位を十分に低くでき、また、充放電サイクルにお

(3)

3
いては負極の炭素材料の〔002〕面の面間隔の変化が小さいので、負極の劣化が少ない。

【0010】リチウムイオン二次電池は、正極はリチウム含有遷移金属酸化物を主体とする電極、負極はリチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料を主体とする電極であり、充電によりリチウムイオンが正極のリチウム含有遷移金属酸化物から脱離し、負極炭素材料へ吸蔵され、放電により負極からリチウムイオンが脱離し、正極にリチウムイオンが吸蔵される。したがって、本質的には電解液中のリチウムイオンは電池の充放電に関与しない。

【0011】一方、本発明の二次電源は、充電により電解液中のアニオンが正極の活性炭に吸着し、電解液中のリチウムイオンが負極炭素材料に吸蔵される。そして放電により負極からリチウムイオンが脱離し、正極では前記アニオンが脱着される。すなわち、本発明の二次電源では充放電に電解液の溶質が本質的に関与しており、リチウムイオン二次電池とは充放電の機構が異なっている。また、リチウムイオン二次電池のように正極活性物質自体にリチウムイオンが吸蔵、脱離されないため、本発明の二次電源は充放電サイクル信頼性に優れている。

【0012】正極に活性炭を含み、本発明における負極炭素材料を負極に含む二次電源では、電解液中のイオンが充放電に関与している。したがって、電解液中のリチウム塩の濃度が低い場合には十分に充電できないおそれがあるので、電解液中のリチウム塩の濃度は0.5～2.0mol/Lが好ましく、0.75～1.5mol/Lであるとより好ましい。

【0013】本発明の二次電源では、初期の充放電において負極炭素材料におけるリチウムイオンの吸蔵、脱離の効率は必ずしも100%ではなく、例えば吸蔵されたリチウムイオンが脱離しない場合もある。そのような場合、電解液中のリチウムイオン濃度が減少するので、正極にリチウム含有遷移金属酸化物を含有させ、電解液中の減少したリチウムイオンを補うことが好ましい。

【0014】このとき、正極中のリチウム含有遷移金属酸化物の含有量は0.1～20重量%、特に3～15重量%が好ましい。0.1重量%未満ではリチウム含有遷移金属酸化物を含有させる効果がほとんど現れない。一方、20重量%超ではリチウム含有遷移金属酸化物の容量が大きくなりリチウム含有遷移金属酸化物が電極反応の主体となるため、活性炭正極を有するために達成できる高出力にはできない。また充放電サイクルによりリチウム含有遷移金属酸化物が劣化し、二次電源の信頼性が低くなる。

【0015】正極に含まれるリチウム含有遷移金属酸化物としては、V、Mn、Fe、Co、Ni、Zn及びWからなる群から選ばれる1種以上の遷移金属とリチウムとの複合酸化物が好ましい。特に、Mn、Co及びNiからなる群から選ばれる1種以上とリチウムとの複合酸

4
化物が好ましく、なかでも $Li_xCo_yNi_{(1-y)}O_2$ 又は $Li_zMn_2O_4$ （ただし、 $0 < x < 2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 < z < 2$ 。）が好ましい。

【0016】本発明において、正極に含まれる活性炭は、比表面積が800～3000 m^2/g であることが好ましい。活性炭の原料、賦活条件は限定されないが、例えば原料としては、やしがら、フェノール樹脂、石油コークス等が挙げられ、賦活方法としては水蒸気賦活法、熔融アルカリ賦活法等が挙げられる。本発明では特に、水蒸気賦活したやしがら系活性炭又は水蒸気賦活したフェノール樹脂系活性炭が好ましい。また、正極の抵抗を低くするために、正極中に導電材として導電性のカーボンブラック又は黒鉛を含ませるのも好ましく、このとき導電材は正極中に0.1～20重量%であることが好ましい。

【0017】正極体の作製方法としては、例えば活性炭粉末にバインダとしてポリテトラフルオロエチレンを混合し、混練した後シート状に成形して正極とし、これを集電体に導電性接着剤を用いて固定する方法がある。また、バインダとしてポリフッ化ビニリデン、ポリアミドイミド、ポリイミド等を溶解したワニスに活性炭粉末とリチウム含有遷移金属酸化物粉末とを分散させ、この液をドクターブレード法等によって集電体上に塗工し、乾燥して得てもよい。正極中に含まれるバインダの量は、正極体の強度と容量等の特性とのバランスから1～20重量%であることが好ましい。

【0018】本発明における負極炭素材料は、X線回折の測定による〔002〕面の面間隔が0.335～0.410nmであることが好ましい。〔002〕面の面間隔が0.410nm超の炭素材料は充放電サイクルにおいて劣化しやすい。負極炭素材料の具体例を挙げるとメソフェーズピッチ系炭素材料又は気相成長炭素繊維を800～3000℃で熱処理した材料、石油コークス、天然黒鉛、人造黒鉛、難黒鉛性炭素材料等が挙げられる。本発明ではこれらの材料はいずれも好ましく使用できる。なかでも〔002〕面の面間隔が0.335～0.337nmの天然黒鉛、及び易黒鉛性炭素を2800℃以上で熱処理した材料は、リチウムイオンを吸蔵、脱離する電位が低く、好ましい。

【0019】石油コークス等を700～1200℃程度の低温で熱処理した炭素材料又は難黒鉛性炭素材料を使用する場合、例えば気相成長炭素を黒鉛化した材料等の黒鉛性の炭素材料と混合して使用すると抵抗を低減できるので好ましい。この場合、石油コークス等を低温で熱処理した炭素材料又は難黒鉛性炭素材料と黒鉛性の炭素材料とは重量比で95:5～70:30であることが好ましい。黒鉛性の炭素材料が5重量%未満では抵抗低減の効果が発揮できず、30重量%超では負極容量が低下する。

【0020】本発明における負極体は、正極体同様ポリ

(4)

5
テトラフルオロエチレンをバインダとして混合し混練してシート状に成形し、導電性接着剤を用いて集電体に接着させて得ることができる。また、ポリフッ化ビニリデン、ポリアミドイミド又はポリイミドをバインダとし、バインダとなる樹脂又はその前駆体を有機溶媒に溶解させた溶液に前記炭素材料を分散させ、集電体に塗工し、乾燥させて得る方法もある。これらの方法はいずれも好ましい。

【0021】集電体に塗工して負極層を形成して負極体
10
を得る方法において、バインダとなる樹脂又はその前駆体を溶解させる溶媒は限定されないが、バインダを構成する樹脂又はその前駆体を容易に溶解でき、入手も容易であることからN-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPという）が好ましい。ここで、ポリフッ化ビニリデンの前駆体、ポリアミドイミドの前駆体又はポリイミドの前駆体とは、加熱することにより重合してそれぞれポリフッ化ビニリデン、ポリアミドイミド又はポリイミドとなるものをいう。

【0022】上記のようにして得られるバインダは、加熱することにより硬化し、耐薬品性、機械的性質、寸法
20
安定性に優れる。熱処理の温度は200℃以上であることが好ましい。200℃以上であれば、ポリアミドイミドの前駆体又はポリイミドの前駆体であっても通常重合して、それぞれポリアミドイミド又はポリイミドとなる。また、熱処理する雰囲気は窒素、アルゴン等の不活性雰囲気又は1 torr以下の減圧下が好ましい。ポリアミドイミド又はポリイミドは、本発明で使用される有機電解液に対する耐性があり、また負極から水分を除去するために300℃程度の高温加熱又は減圧下の加熱をしても充分耐性がある。

【0023】本発明において、負極と集電体の間にポリアミドイミド又はポリイミドからなる接着層を介在させると、負極と集電体の接着力はより強固になる。この場合、あらかじめ集電体にポリアミドイミド、ポリイミド又はこれらの前駆体を溶剤に溶解させたワニス、ドクターブレード法等の塗工法で塗工し、乾燥して接着層を形成し、この上に負極を形成する。また、接着層を形成するワニスに銅、黒鉛等の導電材を分散させておくと、負極と集電体との接触抵抗を低減できるので好ましい。この導電材を含むワニスは、正極をシート状に成形した場合における正極と集電体との間に介在される導電性接着剤としても使用できる。

【0024】本発明における有機電解液に含まれるリチウム塩は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiAsF_6 及び LiSbF_6 からなる群から選
50
ばれる1種以上が好ましい。溶媒はエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン及びジメトキシエタン

6
からなる群から選ばれる1種以上を含むことが好ましい。これらのリチウム塩と溶媒とからなる電解液は、耐電圧が高く電気伝導度も高い。

【0025】上記溶媒のなかでも、活性炭に対して安定である点から特にプロピレンカーボネートを含む溶媒が好ましく、プロピレンカーボネートは電解液の溶媒中に50重量%以上含まれることが好ましい。しかし、プロピレンカーボネートを50重量%以上含む溶媒を電解液の溶媒とし、負極炭素材料に黒鉛系炭素を用いると、充電時にプロピレンカーボネートの分解が起こるため、負極炭素材料にリチウムイオンを吸蔵できない。この組み合わせの場合は、クラウンエーテルを電解液中に添加するとプロピレンカーボネートの分解が抑制され、黒鉛系炭素にリチウムイオンを吸蔵できるようになるので好ましい。

【0026】このとき、クラウンエーテルは電解液中に0.1~10重量%含まれることが好ましい。0.1重量%未満ではクラウンエーテルの添加効果が現れず、10重量%超では正極の劣化が著しくなる。クラウンエーテルのなかでも特に12-クラウン-4が好ましい。

【0027】本発明において特に好ましい電解液は、正極の活性炭に対し安定な、 LiBF_4 を含むプロピレンカーボネート溶液であり、この電解液を用いると、充放電サイクル特性及び電圧印加特性に優れる。

【0028】

【実施例】次に、実施例（例1~7）及び比較例（例8、9）により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより限定されない。なお、例1~9における二次電源の作製及び測定はすべて露点が-60℃以下のアルゴングローブボックス中で行った。

【0029】【例1】フェノール樹脂を原料として水蒸気賦活法によって得られた比表面積2000 m^2/g の活性炭80重量%、導電性カーボンブラック10重量%、及びバインダとしてのポリテトラフルオロエチレン10重量%からなる混合物をエタノールを加えて混練し、圧延した後、200℃で2時間真空乾燥して電極シートを得た。この電極シートから6cm×4cmの電極を得て、ポリアミドイミドをバインダとする導電性接着剤を用いてアルミニウム箔に接合し、減圧下で300℃
40
で2時間熱処理し、正極体とした。

【0030】電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの容積比で1:1の混合溶媒に1mol/Lの LiBF_4 を溶解させた溶液を用いた。この電解液中でリチウム参照極に対して静止電位（3.2V）から4.5Vまでの電圧範囲において、0.25mA/cm 2 の電流密度で測定された正極容量は5.13mAhであった。

【0031】次に、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料として、X線回折による【002】面の面間隔
50
0.336nmの黒鉛化メソカーボンマイクロビーズ

(5)

7

(大阪ガス社製)を、ポリアミドイミド樹脂をN-メチルピロリドンに溶解した溶液に分散させて、銅からなる集電体に塗布し乾燥して負極体を得た。負極中の炭素材料とポリアミドイミド樹脂とは重量比で9:1であった。この負極体をさらにロールプレス機でプレスした。得られた負極は、面積は6 cm×4 cmであり、電解液中でリチウム参照極に対して0.005 Vから静止電位(3.2 V)までの電圧範囲において0.25 mA/cm²の電流密度で測定された容量は15.2 mAhであった。したがって、 $C^+/C^- = 0.338$ である。

【0032】上記のように得られた正極体と負極体をポリプロピレン製のセパレータを介して対向させ、電解液を十分な時間含浸させて二次電源を得た。この二次電源の初期容量を測定後、充放電電流240 mAで4.2 Vから2.75 Vまでの範囲で充放電サイクル試験を行い、2000サイクル後の容量を測定し、容量変化率を算出した。結果を表1に示す。

【0033】【例2】負極集電体に塗布する黒鉛化メソカーボンマイクロビーズの分散液の量を変更した以外は例1と同様にして負極容量が9.33 mAhの負極体を得た。この負極体を用いた以外は例1と同様にして二次電源を作製した。 $C^+/C^- = 0.549$ である。この二次電源を用いて例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

【0034】【例3】負極集電体に塗布する黒鉛化メソカーボンマイクロビーズの分散液の量を変更した以外は例1と同様にして負極容量が6.86 mAhの負極体を得た。この負極体を用いた以外は例1と同様にして二次電源を作製した。 $C^+/C^- = 0.748$ である。この二次電源を用いて例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

【0035】【例4】活性炭80重量%、導電性カーボンブラック10重量%及びポリテトラフルオロエチレン10重量%からなる混合物のかわりに、活性炭75重量%、 $LiCoO_2$ 5重量%、導電性カーボンブラック10重量%、及びポリテトラフルオロエチレン10重量%からなる混合物を用いた以外は例1と同様にして正極体を得た。例1と同様にして正極容量を測定したところ、6.20 mAhであった。この正極体を用いた以外は例1と同様にして二次電源を作製した。 $C^+/C^- = 0.665$ である。この二次電源を用いて例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

【0036】【例5】活性炭80重量%、導電性カーボンブラック10重量%及びポリテトラフルオロエチレン10重量%からなる混合物のかわりに、活性炭70重量%、 $LiCoO_2$ 10重量%、導電性カーボンブラック10重量%、及びポリテトラフルオロエチレン10重量%からなる混合物を用いた以外は例1と同様にして正極体を得た。例1と同様にして正極容量を測定したところ、7.27 mAhであった。この正極体を用いた以外

8

は例1と同様にして二次電源を作製した。 $C^+/C^- = 0.779$ である。この二次電源を用いて例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

【0037】【例6】X線回折による【002】面の面間隔0.376 nmの難黒鉛性炭素と、気相成長炭素を3000℃で黒鉛化した粉末とを、ポリアミドイミド樹脂をNMPに溶解した溶液に分散させ、この液を銅からなる集電体に塗布し乾燥して負極体を得た。この負極体をさらにロールプレス機でプレスした。負極中の難黒鉛性炭素と気相成長炭素を黒鉛化した粉末とポリアミドイミド樹脂とは重量比で8:1:1であった。得られた負極は、面積は6 cm×4 cmであり、例1と同様に容量を測定したところ、7.75 mAhであった。この負極体を用いた以外は例1と同様にして二次電源を作製した。 $C^+/C^- = 0.662$ である。この二次電源を用いて例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

【0038】【例7】電解液として、1 mol/Lの $LiBF_4$ を含むプロピレンカーボネート溶液に該溶液に対し2重量%の12-クラウン-4を添加した溶液を用いた。例1と同様にして正極体及び負極体を作製し、上記電解液中でそれぞれの容量を測定したところ、正極容量は5.13 mAh、負極容量は6.86 mAhであった。したがって、 $C^+/C^- = 0.748$ である。上記正極体、上記負極体及び上記電解液を用いた以外は例1と同様にして二次電源を得た。この二次電源を用いて例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

【0039】【例8】正極の厚さを変更した以外は例1と同様にして正極容量が3.02 mAhの正極体を得た。また、負極集電体に塗布する黒鉛化メソカーボンマイクロビーズの分散液の量を変更した以外は例1と同様にして負極容量が40.3 mAhの負極体を得た。したがって、 $C^+/C^- = 0.075$ である。上記正極体と上記負極体を用いた以外は例1と同様にして二次電源を作製し、例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

【0040】【例9】正極の厚さを変更した以外は例1と同様にして正極容量が7.24 mAhの正極体を得た。また、負極集電体に塗布する黒鉛化メソカーボンマイクロビーズの分散液の量を変更した以外は例1と同様にして負極容量が5.56 mAhの負極体を得た。したがって、 $C^+/C^- = 1.30$ である。この正極体と負極体を用いた以外は例1と同様にして二次電源を作製し、例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

【0041】

【表1】

50

(6)

	初期容量 (F)	容量変化率 (%)
例 1	4. 2 5	- 1 0. 2
例 2	4. 2 7	- 9. 5
例 3	4. 2 8	- 8. 4
例 4	4. 6 1	- 9. 5
例 5	4. 6 3	- 9. 4
例 6	4. 0 2	- 9. 6
例 7	4. 1 5	- 8. 3
例 8	3. 1 1	- 2 0. 6
例 9	4. 0 2	- 3 6. 4

【0042】

【発明の効果】実施例により得られる二次電源は、4. 2 Vから2. 7 5 Vまでという高い電圧範囲において充放電サイクル耐久性に優れており、大きな容量が得られる。すなわち、本発明によれば、耐電圧が高く、容量が大きく、かつ充放電サイクル信頼性の高い二次電源を提供できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H003 AA01 AA02 AA04 BA03 BB01
BB05 BB12 BC06 BD00 BD02
BD04 BD06
5H014 AA02 EE08 EE10 HH00 HH01
HH04 HH06 HH08
5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AK03 AK08
AK18 AL06 AM03 AM04 AM05
AM07 DJ17 HJ01 HJ02 HJ10
HJ13 HJ19